

2/7/5

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002201992

WPI Acc No: 1979-01173B/ 197901

**Ion exchange gp.-contg. polyfluorocarbon copolymer prodn. - by reacting
copolymer contg. TFE, propylene and glycidyl vinyl ether units with
sulphuric acid or metal bisulphate**

Patent Assignee: ASAHI GLASS CO LTD (ASAG)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 53134088	A	19781122			197901	B

Priority Applications (No Type Date): JP 7748433 A 19770428

Abstract (Basic): JP 53134088 A

Prodn. comprises reacting a fluorocarbon copolymer composed of 40-70 mol. % TFE, 15-45 mol. % propylene and 5-30 mol. % glycidyl vinyl ether and a cpd. of formula HSO_3M (where M is H, alkali metal or $-\text{NH}_4$), to incorporate $-\text{SO}_3\text{M}$ gp. into side chain of glycidyl gp.

Prod. is crosslinked by adding to 100 pts. wt. a sulphonate fluorocarbon copolymer, 0.1-10 pts. wt. crosslinking agent, and crosslinking at a room temp. to 250 degrees C after being moulded.

The copolymer shows improved chemical-, oxidn.- and heat resistance, and is useful as a membrane in electrolytic industry.

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭53—134088

⑤Int. Cl.²
C 08 F 8/34

識別記号

⑥日本分類
26(3) F 114

庁内整理番号
6779—45

④公開 昭和53年(1978)11月22日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑤イオン交換基含有フルオロ共重合体及びその
架橋体の製造方法

②特 願 昭52—48433

②出 願 昭52(1977)4月28日

⑦発 明 者 小嶋宏明
横浜市神奈川区栗田谷62

⑦発 明 者 内野哲也
横浜市港南区笹下町4548—10

⑧出 願 人 旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1
番2号

⑨代 理 人 弁理士 内田明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

イオン交換基含有フルオロ共重合体及びその
架橋体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 四フッ化エチレン40～70モル％、プロピレン15～45モル％、及びグリシジルビニルエーテル5～30モル％から構成されるフルオロ共重合体に、一般式 HBO_3M (但し、式中のMは、水素原子、アルカリ金属、又は $-\text{NH}_4$ を示す)で表わされる化合物を反応せしめ、グリシジル基側鎖に $-\text{BO}_3\text{M}$ 基を導入することを特徴とするイオン交換基含有フルオロ共重合体の製造方法。
2. 重合開始時のモノマー混合物のモル比が、四フッ化エチレン、プロピレン、及びグリシジルビニルエーテルのそれぞれについて75～94モル％、5～15モル％、1～10モル％であり、且つチャージモノマーのモル比

を四フッ化エチレン40～70モル％、プロピレン15～45モル％、グリシジルビニルエーテル5～30モル％として共重合せしめることにより得られるフルオロ共重合体を使用する特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3. 重合開始源として過硫酸アンモニウム-酸性亜硫酸ナトリウムの組合せを用いて反応温度50～100℃で四フッ化エチレン、プロピレン、及びグリシジルビニルエーテルを乳化共重合せしめることにより得られるフルオロ共重合体を使用する特許請求の範囲第1項又は第2項記載の製造方法。

4. 重合開始源として過硫酸アンモニウム-チオ硫酸ナトリウム-鉄塩系のレッドックス触媒を用いて反応温度0～50℃で四フッ化エチレン、プロピレン、及びグリシジルビニルエーテルを乳化共重合せしめることにより得られるフルオロ共重合体を使用する特許請求の範囲第1項又は第2項記載の製造方法。

5. 共重合反応圧力としてゲージ圧で5～100

kg/cm²を採用する特許請求の範囲第2項、第3項、又は第4項記載の製造方法。

6. フルオロ共重合体中のグリシジル基1モルに対して、化合物 HSO_3M を0.3モル以上の割合で反応させる特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
7. 化合物 HSO_3M が亜硫酸水素ナトリウム又はカリウムである特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
8. 化合物 HSO_3M が亜硫酸水素アンモニウムである特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
9. 化合物 HSO_3M が亜硫酸である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
10. フルオロ共重合体と化合物 HSO_3M とを溶液状態で触媒存在下に30～150℃の温度で反応させる特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
11. 触媒として第4級アンモニウム塩を使用する特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
12. スルホン化されたフルオロ共重合体100

の向上が要求されてきており、例えばアルカリ電解工業などにおける隔膜材として優れた耐薬品性、抗酸化性、耐熱性を有するものが必要とされている。また、粒状のイオン交換体としても、有機物などの付着による性能の低下を酸化剤により処理再生する方法がとられ、前記の如き化学的安定性が要求されている。

本発明者は、耐熱性、耐化学薬品性、特に抗酸化性に優れたイオン交換体を提供すべく種々の研究、検討を重ねた。その結果、特定の四フッ化エチレン-プロピレン系共重合体が酸化剤に対して本質的に高度な抵抗性を有していることに着目し、イオン交換基側鎖の導入について検討を重ねた。而して、本出願人が先に出願したグリシジルビニルエーテルを構成単位として含む前記共重合体(特願昭51-150360号明細書などを参照)が、スルホン酸類との反応により、円滑有利に $-\text{SO}_3\text{M}$ 基を側鎖に有するフルオロ共重合体を与え得ることが新規に見出されたものである。

重量部に対し、架橋剤0.1～1.0重量部を加え、成形後、室温～250℃の温度で架橋することを特徴とする架橋体の製造方法。

13. 架橋剤が第三級アミン又はその塩である特許請求の範囲第12項記載の製造方法。
14. 架橋剤が第三級アミン又はその塩と分子内に1個以上の $-\text{OH}$ 基を含有するヒドロキシ化合物との組合せである特許請求の範囲第12項記載の製造方法。
15. 架橋剤が芳香族ポリアミン又はその塩である特許請求の範囲第12項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、イオン交換基含有フルオロ共重合体及びその架橋体の製造方法に関し、更に詳しく言えば、特定フルオロ共重合体とスルホン酸類との反応により側鎖に $-\text{SO}_3\text{M}$ 基からなるイオン交換基を導入することを特徴とするイオン交換基含有フルオロ共重合体の製造方法に関するものである。

イオン交換体は、最近特にその化学的安定性

かくして、本発明は、前記知見に基いて完成されたものであり、四フッ化エチレン40～70モル、プロピレン15～45モル、及びグリシジルビニルエーテル5～30モルから構成されてなるフルオロ共重合体に、一般式 HSO_3M (但し、式中のMは、水素原子、アルカリ金属、又は $-\text{NH}_4$ を示す)で表わされる化合物を反応せしめ、グリシジル基側鎖に $-\text{SO}_3\text{M}$ 基を導入することを特徴とするイオン交換基含有フルオロ共重合体の製造方法を新規に提供するものである。

本発明において、原料のフルオロ共重合体は、特願昭51-150360号明細書などに記載されている方法などにより容易に製造され得るものであり、四フッ化エチレン40～70モル、プロピレン15～45モル、及びグリシジルビニルエーテル5～30モルから構成されてなる共重合体が採用される。而して、グリシジルビニルエーテルの含有量が余りに少な過ぎる場合には、目的とするイオン交換体として

のイオン交換容量が不充分となり、また余りに多過ぎる含有量の場合には、耐熱性、耐薬品性、抗酸化性などに対して不利となると共に、原料コストが高くなり好ましくない。四フッ化エチレン及びプロピレンの含有量については、耐熱性、耐薬品性、その他入手の容易性などから前記範囲を選定するのが望ましい。

本発明における原料フルオロ共重合体は、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合など各種重合方式、あるいは重合開始剤を使用する触媒重合法、電離性放射線重合法、レッドックス系重合法などの適宜手段にて製造され得る。又、四フッ化エチレン、プロピレン、グリシジルビニルエーテルの主成分の他に、これらと共重合可能な成分、例えばエチレン、イソブチレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、六フッ化プロピレン、フルオロビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、クロロトリフルオロエチレンなどを適宜に共重合させても良い。例えば、15モル多程度以下の少量で共重合せしめ得る。而

も良く、乳化重合においては多弗素化あるいは多弗素化塩素化アルキル系の分散剤などが好ましく採用され得る。而して、かかる懸濁重合や乳化重合においては、塩素化炭化水素、液状炭化水素、トリクロロトリフルオロエタン、第3級ブタノールの如き分散安定剤、反応促進剤その他が適宜採用可能である。更に、過酸化合物、アゾ化合物、過硫酸塩の如き重合開始剤の採用が可能であるとともに、コバルト-60からのγ線の如き電離性放射線照射によつて共重合反応を行なつても良い。水性媒体中での重合の場合、例えば50～100℃程度の温度で5～200 kg/cm^2 程度、特に5～100 kg/cm^2 の圧力で実施可能である。又、レッドックス系開始剤などにより-20℃～+50℃程度の低温度の採用も可能である。尚、共重合反応は、回分式、半連続式、又は連続式など適宜操作によつて実施され得るものであり、目的あるいは採用する重合方式などに応じて、種々の重合条件、重合操作、重合装置などを適宜選定するのが望まし

特開昭53-134088(3)
して、原料フルオロ共重合体の分子量については、膜材とした場合などの機械的強度などの観点から通常3万程度以上とするのが望ましく、また製膜時などにおける成形加工性及びイオン交換体としての各種物性の両面を同時に満足するためには、あまり高すぎてもいけない。例えば、5～15万程度の分子量を有するフルオロ共重合体を採用するのが望ましい。

本発明における原料フルオロ共重合体は、前記の如く各種重合方式あるいは重合条件の下に製造され得る。例えば、トリクロロモノフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタン、パーフルオロシクロブタンの如き弗素化系あるいは弗素化塩素化系飽和炭化水素なる所謂フロン系溶媒や第3級ブタノールの如きアルコール溶媒などの有機溶媒中で実施可能であり、この場合には、-40℃～+150℃程度の温度で比較的低い反応圧力、例えば1～50 kg/cm^2 程度の圧力が採用可能である。又、水性媒体を使用して、懸濁重合や乳化重合によつて実施されて

い。

本発明においては、前記の如き特定フルオロ共重合体が、一般式 HSO_3M (但し、式中のMは、水素原子、アルカリ金属、又は $-\text{NH}_4$ を示す) で表わされるスルホン酸類と反応せしめられる。スルホン酸類としては、 H_2SO_3 、 NaHSO_3 、 KHSO_3 、 NH_4HSO_3 などが例示され、好ましくはMがアルカリ金属である NaHSO_3 、 KHSO_3 などが採用される。特定スルホン酸類の使用量は、原料フルオロ共重合体のグリシジルビニルエーテル含有量、目的とするイオン交換体のイオン交換容量などに応じて好適範囲が選定され得るが、通常は所望値よりも過剰量で採用される。一般的には、フルオロ共重合体中のグリシジル基1モルに対して、スルホン酸類を0.3モル以上、好ましくは0.5～5モル程度の割合で反応させるのが望ましい。

フルオロ共重合体とスルホン酸類との反応は、種々の手段、操作、条件、装置などで実施され得るが、可及的に均一な反応が行なわれるよう

にするのが望ましい。通常は、フルオロ共重合体及びスルホン酸類を溶解し得る不活性媒体中で反応を実施するのが望ましく、例えばフルオロ共重合体をテトラヒドロフランの如き水溶性有機溶媒に溶解し、スルホン酸類の水溶液と混合して反応せしめることなどが可能である。勿論、フルオロ共重合体などを溶解しない媒体中でも、良好な分散状態にできれば良好な反応が可能である。例えば、フルオロ共重合体を有機溶剤に溶解して或いは微細状態で水性媒体中に分散せしめ、かかる状態でスルホン酸類を反応せしめることも可能である。尚、膜状や粒状のフルオロ共重合体の表層部のみをイオン交換体とするような場合には、これらをスルホン酸類水溶液中に浸漬するなどにより反応させても良いことは勿論である。

而して、フルオロ共重合体とスルホン酸類の反応は、通常30～150℃、好ましくは50～100℃程度の温度で容易に進行し、1～48時間、好ましくは3～12時間程度の反応

なく、望ましくは後述の架橋反応の容易性などを考慮して、グリシジル基の一部を残置させておいてもよい。かくして得られるスルホン化フルオロ共重合体は、目的に応じて粒状物、膜状物などに成形加工され得る。

而して、本発明で得られるスルホン化フルオロ共重合体は、膜状物などに成形された後、適宜手段にて架橋せしめることにより機械的強度に優れた成形物とすることが可能である。架橋反応は、例えば共重合体100重量部に対しヒドロキノン0.1～5重量部、トリスジメチルアミノメチルフェノールの如き第3級アミン0.1～5重量部をミキシングロールにより混合し、適当な方法により成形後、室温～250℃で1～72時間加熱することにより実施され得る。即ち、第3級アミン類（モノアミン、ポリアミン又はこれらの塩）単独、又は第3級アミンとヒドロキシ化合物、即ち分子内に1個以上の-OH基を有する化合物との組合せよりなる混合物を架橋剤として用いることにより、室温にお

特開昭53-134088(4)
時間で充分である。反応温度が余りに高すぎる場合には、グリシジルビニルエーテル側鎖の切断および架橋反応が生ずるなどの難点が生じ、また余りに低温度では長時間反応を要するなどの点で好ましくない。フルオロ共重合体を溶解し得る有機溶剤としては、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、酢酸ローブチルなどがあり、通常はかかる溶剤に溶解して水性媒体中で反応せしめられる。その他、本発明方法においては、1,1,2-トリクロロトリフルオロエタンなどの不活性媒体中でも反応せしめ得る。スルホン化されたポリマーは反応終了後、水又はポリマーの貧溶媒を溶媒に加えることにより析出し、洗浄、乾燥される。

本発明においては、前記の如き反応により、フルオロ共重合体中の $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ 側鎖を $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ 側鎖に変えることが出来る。かかるスルホン化反応は、フルオロ共重合体中のグリシジル基含量について行なわれる必要は

いても硬化可能であり、硬化速度が大きく且つ交叉結合の熱安定性に優れた硬化物を与え得るものである。

例えば、第3級アミン類としては、ベンジルジメチルアミン、 α -メチルベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノメチルフェノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、エチルメチルイミダゾール、トリエチレンジアミン、N,N'-ビス(アルキル)ピペラジン、4,4'-トリメチレンジピリジン、2,3-ビス(2-ピリジル)-5,6-ジヒドロピラジン、N-エチルモルホリン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7及びその塩などが挙げられる。また、かかる第3級アミン類と組合せて用いられるヒドロキシ化合物としては、オクタノール、シクロヘキサノール、フェノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ヒドロキノン、カテコ-

ル、レゾルシノール、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシスチルベン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン[ビスフェノールB]、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2-メチルレゾルシノール、トリメチロールアリルオキシフェノール、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタンなどがある。また上記以外の架橋剤、例えば芳香族ポリアミン等も交叉結合の化学的な安定性がやや劣るが同様に用いられ得る。好ましい芳香族ポリアミンとしては、キシリレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなどがある。更に脂環族、複素環族ポリアミンとして、メンタンジアミン、ビスアミノプロピルテトラオキサスピロウンデセンなども使用可能である。

陽極室に塩化アルカリ水溶液を供給して電解し、陰極室から水酸化アルカリを得る所謂二室型槽の運転が可能である。又、粒状イオン交換樹脂として、充填塔等による汎用イオン交換装置に用いることも可能である。

次に、本発明の実施例について、更に具体的に説明するが、かかる説明によつて本発明が限定されるものでないことは勿論である。尚、以下の実施例におけるイオン交換容量は、次のようにして求めた。即ち、H型の陽イオン交換樹脂膜を、1NのHCl中で60℃、5時間放電し、完全にH型に転換し、HClが残存しないように水で充分洗浄した。その後、このH型の膜0.5gを、0.1NのNaOH25mLに水を25mL加えてなる溶液中に、室温で2日間静置した。次いで膜をとり出して、溶液中のNaOHの量を0.1NのHClで逆滴定することにより求めるものである。

参考例1(原料フルオロ共重合体の合成)

1Lの攪拌機付オートクレーブに、脱酸素水

以上の様にして、イオン交換基含有フルオロ共重合体が円滑有利に得られる。イオン交換容量は、イオン交換体の使用目的などに応じて広範囲に選定され得るが、アルカリ電解隔膜用イオン交換膜とする場合などには、0.5~4ミリ当量/グラム-乾燥樹脂、好ましくは0.8~3ミリ当量/グラム-乾燥樹脂の範囲から選定される。

本発明のイオン交換基含有フルオロ共重合体は、種々の優れた性能を有するため、各種分野、目的、用途などに広範囲に採用され得る。例えば、イオン交換膜の形態で拡散透析、電解還元、燃料電池の隔膜などとして、特に耐熱、耐蝕、抗酸化性などが要求される分野で好適に使用される。なかでも、アルカリ電解用の陽イオン選択性隔膜として使う場合には、従来の通常のイオン交換膜では得られなかつた高い性能を発揮し得るものである。例えば、本発明の共重合体からの陽イオン交換樹脂膜にて、陽極と陰極とを区画して陽極室と陰極室とを構成し、

500g、第3級ブタノール60g、パーフルオロオクタン酸アンモニウム2.9g、過硫酸アンモニウム1.5g、チオ硫酸ナトリウム0.4g、硫酸第1鉄0.3gを仕込む。更に、水酸化ナトリウム0.15gを加えて水相のPHを9.5に調節する。オートクレーブ内を N_2 置換後、グリシジルビニルエーテル(以下、GVE)3.6g(0.036モル)、プロピレン(以下、P)2.6g(0.063モル)、及び四フッ化エチレン(以下、4F)80g(0.80モル)を自動圧により仕込む。

次に、300rpmで攪拌を開始し、オートクレーブ内の温度を35℃に昇温する。反応が開始して圧力が下りはじめたら、2.5kg/cm²の一定圧になるように、4F/P/GVEが55/30/15のモル比のモノマー混合ガスをチャージして8時間反応を続ける。反応終了後未反応モノマーをバージラテックスを抽出し、1%CaCl₂水溶液で凝集後、洗浄、乾燥し、90.2gの共重合体を得た。

得られた共重合体は、NMRによる分析から4F/P/GVEがモル比で56/26/18の組成を有する共重合体であり、またこの共重合体の数平均分子量は8.8万であつた。

実施例1

- 参考例1で得られた4F-P-GVE共重合体82.6gを500gのテトラヒドロフランに溶解し、微粉状の NaHSO_3 15g及びトリエチルベンジルアンモニウムクロリド0.34gと水10gとからなる溶液を加える。70℃で8時間反応せしめた後、反応液に100gの水を加え、析出した共重合体を十分に水洗し、乾燥する。その結果、92.1gのスルホン化共重合体を得られ、 NaHSO_3 の反応率は約60%であつた。

かくして得られるスルホン化共重合体100重量部に対し、ヒドロキノン1重量部及びトリス(ジメチルアミノメチル)フェノール1重量部をロールで配合後、プレス又はカレンダーロールにより成膜し、更に160℃で2時間架橋

せしめる。得られた厚み0.3mmの膜は、引張強度121kg/cm²、伸び183%であつた。

而して、かかる膜のイオン交換容量は、1.8ミリ当量/グラム-乾燥樹脂であり、また厚み0.3mmの膜についての5N塩化ナトリウム水溶液中における比電導度は $3.2 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、輸率は0.88であつた。更に、この膜を20%NaOH水溶液中100℃で3日間処理後においても、膜強度及びイオン交換容量に変化は見られなかつた。同様に、10%過酸化水素水中90℃で3日間処理後もイオン交換容量に変化はなかつた。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一